

генерации сложных молекул (более универсальная и громоздкая) была выведена и в работе [10].

Из формулы (1) следует, что зависимость от частоты накачки имеется в двух ее частях. Длинный хвост уменьшения КПД генерации с увеличением частоты накачки обусловлен в какой-то степени первым сомножителем, связанным с наличием стоксовых потерь. Контур спектра поглощения в знаменателе второго сомножителя обеспечивает быстрый рост КПД генерации на длинноволновом крыле. В результате наблюдаемая экспериментально зависимость КПД генерации от длины волны накачки обусловлена как универсальными (стоксовые потери, спектр поглощения накачки), так и специфическими (синглет-синглетное и (или) триплет-триплетное перепоглощение излучения накачки) причинами.

Таким образом, полученные новые лазерные активные среды на основе производных нафталимида оказались достаточно эффективными для данной области спектра. Авторы приносят благодарность Леониду Яковлевичу Малкесу за предоставление и очистку веществ.

Список литературы

1. Грузинский В. В., Давыдов С. В. // ЖПС. 1979. Т. 30. № 1. С. 156.
2. Крымова А. И., Петухов В. А., Попов М. Б. // Квантовая электроника. 1985. Т. 12. № 10. С. 2163.
3. Грузинский В. В., Ким У Хен, Кухто А. В. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1: Физ. Мат. Мех. 1989. № 3. С. 67.
4. О н и ж е // Лазерная и оптико-электронная техника. Мн., 1990. С. 65.
5. А л е н ц е в М. И. // ЖЭТФ. 1951. Т. 21. № 2. С. 133.
6. К р а с о в и ц к и й Б. М., Б о л о т и н Б. М. Органические люминофоры. М., 1984.
7. К а р е р. Полициклические углеводороды. М., 1971. Т. 1.
8. В и к т о р о в а Е. Н., П е р е я с л о в а Д. Г., Ю ш к о Э. Г. // Журн. физ. хим. 1966. Т. 40. № 8. С. 1783.
9. П р ж о н с к а я О. В., Т и х о н о в Е. А., Ш п а к М. Т. Оптимизация активных сред на основе полиметиновых красителей для лазеров ближней ИК-области спектра. Киев, 1978. Препринт № 10 ИФ АН УССР.
10. С т е п а н о в Б. И. Методы расчета оптических квантовых генераторов на органических красителях при монохроматическом возбуждении. 4.1. Мн., 1968. Препринт ИФ АН БССР.

Поступила в редакцию 01.12.92.

УДК 535.37

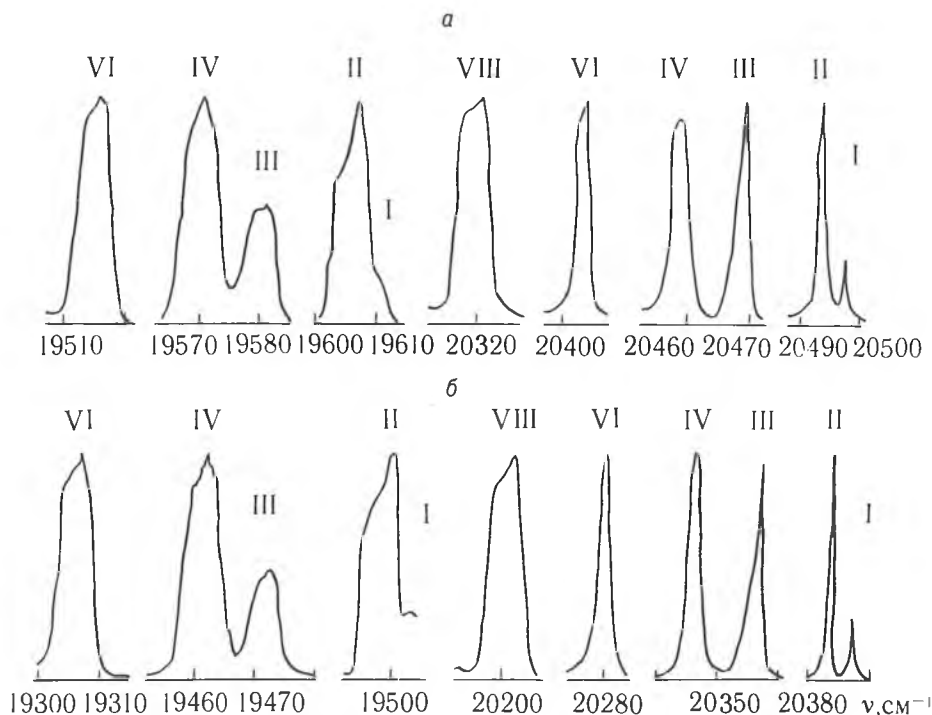
*В. Н. БОЙКОВ, Ю. В. ЖУРАВЛЕВА, В. Т. КОЯВА,
А. Н. КРАСОВСКИЙ, Г. В. ШАЛАХОВСКАЯ, Д. С. УМРЕЙКО*

КОРРЕЛЯЦИИ В ПОЛОЖЕНИИ И ФОРМЕ ЛИНИЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ УРАНИЛОВЫХ КРИСТАЛЛОВ С ОСТРОВНОЙ СТРУКТУРОЙ

The contours and bandwidths of luminescence and Raman spectra of uranyl crystals with an island structure at $T = 15$ K in the region of optical transitions on valency vibration levels of UO_2^{2+} — ions and vibration levels of ligands have been studied. It is concluded, that widening of luminescence bands in the null region and their shift relative to Raman frequencies are.

determined by a considerable contribution of interior vibration resonance with the participation of low-frequency phonon conditions.

Малая величина неоднородного уширения – благоприятное условие для исследования закономерностей формирования линий спектров люминесценции кристаллов ураниловых соединений. В [1–3] проведен анализ контуров и ширины флуоресцентных линий низкотемпературных спектров кристаллов тринитратоуранилатов в областях оптических пере-



Участки спектров люминесценции кристаллов $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ (а) и $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$ (б) при 15 К в области переходов на подуровни $\nu_{\text{кол.}}(\text{NO}_3^-)$ и $\nu_1(\text{UO}_2^{2+}) + \nu_{\text{кол.}}(\text{NO}_3^-)$

ходов на валентные полностью симметричные $\nu^s(\text{n})$ и антисимметричные $\nu^a(\text{n})$ колебательные уровни ионов уранила. Показано, в частности, что максимальная ширина линии ν^s с отчетливой асимметрией в первой полосе (группе) спектра ($\text{n} = 1$) обусловлена межмолекулярным резонансным взаимодействием полностью симметричных валентных колебаний $\nu_1(\text{UO}_2^{2+})$, причем в формировании контура существенна роль низкочастотных фононных состояний.

Указанное взаимодействие, вероятно, в гораздо меньшей мере сказывается на линии $\nu_1(\text{UO}_2^{2+})$ комбинационного рассеяния света (КР), полуширина которой более чем на порядок меньше соответствующей флуоресцентной [2]. Представляют интерес дальнейшие экспериментальные исследования в данном направлении с привлечением других оптически активных колебаний в кристалле (проявляющихся в люминесценции и КР).

В данной работе люминесценция свежеприготовленных кристаллов ураниловых соединений при 15 К возбуждалась линией 21837 см^{-1} , КР – линией 19435 см^{-1} аргонового лазера. Спектры регистрировались на установке, описанной в работах [1, 4]. Частоты максимумов линий определены с погрешностью $\leq 0,3 \text{ см}^{-1}$, полуширины – от 10 % (люминесценция) до 50 % (наиболее узкие линии КР).

Частоты внутримолекулярных колебаний ($\nu_{\text{кол.}} = 700-960 \text{ см}^{-1}$) и полуширины (Δ) линий, найденные из спектров люминесценции (для $n = 0, 1, 2, 3$) и КР тринитратных соединений уранила (верхняя строка цифр—РН, нижняя—ЦН)

№ п/п	Люминесценция				КР	Отнесение
	$\nu_{\text{кол.}}(\Delta), \text{ см}^{-1}$				$\nu_{\text{кол.}}(\Delta)\text{см}^{-1}$	
I	709,4(0,9); 708,3(0,7);	—	709,6(3,5); 707,8(3,0);	709,6(1,1) 707,8(1,1)		$\nu_{\text{кол.}} (\text{ONO}_2^-)$
II	713,6(1,1); 712,7(0,8);	713,6(6,0); 712,7(5,6);	713,6(3,9); 712,2(2,7);	713,6(1,5) 712,8(1,0)	713,6(0,2) 712,7(0,3)	
III	738,2(1,6); 739,0(1,2);	740,0(6,1); 739,5(5,9);	739,2(4,0); 738,9(3,3);	738,6(2,2) 738,8(1,3)	738,5(0,2) 739,2(0,4)	
IV	748,4(3,1); 749,2(2,6);	749,6(6,2); 749,3(6,0);	748,6(4,9); 748,8(3,7);	748,6(3,7) 748,7(2,4)	~746,2 ~747,0	
V	749,5*(6,2); 750,3*(6,2);	749,0*(3,7); 749,8*(3,0);	748,6*(3,7) 748,9*(2,7)		746,5(0,3) 747,7(0,5)	
VI	803,0(1,9); 804,9(1,9);	804,8(5,9); 805,0(5,7);	804,0(4,1); 804,4(3,6);	804,0(3,0) 804,2(1,8)		
VII		856,0(0,6); 853,0(0,4);	853,5(0,4); 849,9(0,4);	849,9(0,4) 846,5(0,4)	856,0 853,5	$\nu_1 (\text{U}^{16}\text{O}^{18}\text{O}_2^+)$
VIII		886,6(6,1); 882,8(5,8);	885,0(3,7); 881,5(3,0);	882,2(1,4) 878,4(1,0)	884,0(0,1) 881,2(0,1)	$\nu_1 (\text{UO}_2^{2+})$
IX	960,7(5,1); 956,4(6,8);	956,6(2,1); 953,1(1,7);	951,8(2,0) 948,0(1,2)			$\nu_3 (\text{UO}_2^{2+})$

*—Частота комбинирует с ν^a .

Согласно [3, 5], положения линий, отвечающих вибронным переходам с участием ν_1 и ν_3 (UO_2^{2+}) исследуемых кристаллов, приближенно описываются выражениями:

$$\nu^s(n) = \nu_0 - n\nu_1^{01} + \frac{n-1}{2}n\delta;$$

$$\nu^a(n) = \nu^s(n) - \nu_3^{01} + fn\delta.$$

Здесь ν_0 — частота чисто электронного перехода, ν_1^{01} и ν_3^{01} отвечают значениям частот переходов с нулевого на первый колебательный подуровень UO_2^{2+} в основном электронном состоянии, n — колебательное квантовое число валентного полностью симметричного колебания иона UO_2^{2+} , $\delta = 2,7 \text{ см}^{-1}$ — поправка на ангармоничность. Комбинирующие с $\nu^s(n)$ и $\nu^a(n)$ прочие кристаллические колебательные частоты $\nu_{\text{кол.}}^i$ не обнаруживают зависимости от номера n спектральной полосы.

Полученные в настоящей работе значения ν_1 и ν_3 (UO_2^{2+}), $\nu_{\text{кол.}} (\text{NO}_3^-)$, а также полуширины линий гомологических излучательных переходов вплоть до третьей полосы для изоструктурных соединений $\text{CsUO}_2(\text{NO}_3)_3$ (ЦН) и $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ (РН) представлены в таблице 1; здесь же приведены частоты и полуширины соответствующих линий спектра КР. Некоторые из изученных контуров флуоресцентных линий иллюстрируются рисунком. Выделенные области спектров выгодно отличаются от других отсутствием наложения различных излучательных переходов друг на друга. Исключение составляют лишь переходы $\nu^a(n)$, для которых

возможно проявление резонанса, обязанного комбинации $\nu^s(n+1)$ с решеточными колебаниями [3]. Видно, что различные флуоресцентные линии отличаются как по ширине, так и по форме контура. Лишь наиболее узкие из них под номерами $i = I, II, VII$, описывающие переходы на подуровни $\nu_{\text{кол.}}(\text{NO}_3^-)$ и $\nu_1(\text{U}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{2+})$, имеют симметричный контур, сравнительно широкая линия IV характеризуется в среднем более пологим спадом интенсивности в коротковолновую, остальные – в длинноволновую сторону от максимума.

В качестве величины неоднородного уширения в кристаллах можно принять полуширину линии ν_0 ионов $\text{U}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{2+}$ ($0,4 \text{ см}^{-1}$), практически не искаженной реабсорбцией и не сужающейся при понижении температуры вплоть до $4,2 \text{ К}$. Значительное уширение большинства флуоресцентных линий в нулевой полосе, даже за вычетом указанной величины неоднородного уширения, по отношению к линиям КР приводит к заключению о решающем вкладе межионного резонанса колебаний по аналогии с вышеупомянутым механизмом формирования линии $\nu^s(1)$.

С более благоприятствующими условиями для резонанса при меньшем значении постоянной кристаллической решетки [7, 8], по-видимому, связан тот факт, что при несомненном коррелировании формы контуров для одинаковых типов колебаний близкой частоты флуоресцентные линии РН в $1,1 - 1,7$ раза шире, чем ЦН. С другой стороны, они еще более ощутимо уширены по сравнению с тетранитратоуранилатами (табл. 2), в кристаллической решетке которых расстояния между ионами уранила еще больше; к тому же у них имеется 2 типа неэквивалентных NO_3^- групп (с би- и монодентатной координацией к U). Поскольку симметрия окружения UO_2^{2+} в кристаллах тетранитратоуранилатов цезия и рубидия ниже, чем в ЦН и РН [9], спектры их люминесценции представлены оптическими переходами с двух возбужденных электронных уровней (см. [10]). Для описания указанных переходов с каждого из упомянутых уровней пригодны формулы (1), (2) и разности $\nu^s(n) - \nu_{\text{кол.}}^i, \nu^s(n) - \nu_{\text{кол.}}^j$, отличающиеся лишь значением ν_0 . Соответствующий энергетический зазор составляет $1,8 \text{ см}^{-1}$ для $\text{Cs}_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4$ (ЦТН) и $0,6 \text{ см}^{-1}$ для $\text{Rb}_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4$. Он строго выдерживается по спектру ввиду одинаковой формы линий компонент расщепления и сравнимой их интенсивности. Это особенно хорошо видно на примере первого соединения, для которого подавляющее число дублетов четко разрешено, что позволило определять значения $\nu_{\text{кол.}}^i$ с наибольшей точностью.

Следует отметить также, что если полученные из нулевой полосы колебательные частоты как разности частот максимумов для узких ($\leq 1,5 \text{ см}^{-1}$) флуоресцентных линий, включая и $\nu_1(\text{U}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{2+})$, практически совпадают с частотами КР*, то для сравнительно широких линий $\nu^s(1)$ они существенно больше. Это подтверждается на примере еще одного изученного нами соединения островной структуры – $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$, для которого из люминесценции найдено $\nu_{01}^1 = 836,2 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu^s(1) = 5,7 \text{ см}^{-1}$, величина дублетного расщепления линий – $1,6 \text{ см}^{-1}$, в то время как из КР света $\nu_1(\text{UO}_2^{2+}) = 833,0 \text{ см}^{-1}$, $\Delta\nu_1 \sim 0,1 \text{ см}^{-1}$.

Поскольку частота КР должна определять положение бесфононной линии [6], последний факт, по-видимому, отражает участие в рассматриваемом резонансном взаимодействии низкочастотных фононных состояний.

Межионный резонанс колебаний $\nu_1(\text{UO}_2^{2+})$ сказывается и на контурах линий $\nu^s(1) - \nu_{\text{кол.}}^i$, приводя к выравниванию их полуширин с $\Delta\nu^s(1)$ и подобию форм. Хорошо коррелируют также ширины и контура $\nu^s(n)$ и $\nu^s(n) - \nu_{\text{кол.}}^i$ при $n = 2$ и 3 , $i = I$ и II (РН, ЦН); I, III и V (ЦТН). Частотные интервалы между максимумами линий $\nu_{\text{кол.}}^i$ для этих гомологических переходов в разных полосах спектра с точностью эксперимента совпадают.

* В таблицу не вошли серии относительно интенсивных перекрывающихся линий с $\nu_{\text{кол.}} - 806 \text{ см}^{-1}$.

Частоты внутримолекулярных колебаний ($\nu_{\text{кол.}} = 680 - 940 \text{ см}^{-1}$) и полуширины (Δ) линий, найденные из спектров люминесценции (для $p = 0, 1, 2, 3$) и КР тетранитратоуранилата цезия

№ п/п	Люминесценция	КР	Отнесение	
	$\nu_{\text{кол.}}(\Delta), \text{ см}^{-1}$	$\nu_{\text{кол.}}(\Delta), \text{ см}^{-1}$		
I	682,9(0,6); 683,1(4,0*); 682,8(1,7); 683,8(0,8)	683,5(0,2)	$\nu_{\text{кол.}} (\text{ONO}_2^-)$	
II	683,9**(4,0*0); 683,5**(1,0); 683,3**(0,8);			
III	709,6(0,6); 710,0(4,0*); 709,3(-2,5); 709,2(0,8)	711,6(0,3)		
IV	711,6(-0,6); — Δ ; — Δ ; — Δ			
V	731,6(0,6); 732,3(4,5*); 732,5(1,6); 732,4(0,7)			
VI	734,4(0,5); — Δ ; — Δ ; 733,8(-1,0)	733,8(0,4)		
VII	733,9**(4,6*); 735,2**(1,2); 734,3**(1,0);			
VIII	750,6(1,2); 751,3(5,0*); 752,4(-2,6*); 751,7(1,2)	755,2(0,3)		
IX	755,6(1,1); 756,3(-3,0*); 755,3(1,2); 755,1(1,0)			
X	755,3**(4,4*); 755,7**(1,3); 755,5**(1,2)			
XI	824,1(1,8); 824,6(4,4*); 825,1(1,9*); 824,4(-1,6)	854,7(0,1)		$\nu_1 (\text{UO}_2^{2+})$ $\nu_3 (\text{UO}_2^{2+})$
XII	855,8(4,0*); 854,3(2,0*); 851,2(0,7)			
XIII	934,7(4,4*); 928,8(0,7); 924,5(0,6)			

*—Приводятся полуширины суммарного контура дублетов линий;

**—Частота комбинирует с ν^a ;

Δ —Данные не приведены в связи с перекрыванием соседних линий.

Несколько иная картина наблюдается для линий III, IV и VI (РН, ЦН); VIII и XI (ЦТН) с существенно большими полуширинами в нулевой полосе. Указанные линии $\nu^s(p) - \nu_{\text{кол.}}(p = 2, 3)$ представляют собой своеобразную свертку соответствующих контуров $\nu^s(p)$ и $\nu_0 - \nu_{\text{кол.}}$. Их полуширины больше, чем $\Delta\nu^s(p)$, но меньше суммы $\Delta\nu^s(p) + \Delta(\nu_0 - \nu_{\text{кол.}})$. Такая закономерность формирования контуров приводит к тому, что, в частности, для РН частотный интервал $\nu_{\text{кол.}}$ в первой полосе существенно больше, чем в других полосах спектра. Это не противоречит выводу о сохранении постоянными значений колебательных частот NO_2^- групп в разных полосах и объясняется слабовыраженным «узким» максимумом линии $\nu^s(1)$, смещенным в низкочастотную сторону от частоты, разделяющей ее контур на две части равной интенсивности (см. рисунок).

Как видно из табл. 1 и 2, в меньшей степени коррелируют параметры контуров линий $\nu^s(p)$ и $\nu^a(p) - \nu_{\text{кол.}}^1$, что можно связать также с вышеупомянутым влиянием резонанса, обязанного решеточным колебаниям.

Список литературы

1. Шалаховская Г. В., Бойков В. Н., Красовский А. Н., Умрейко Д. С. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1: Физ. Мат. Мех. 1985. № 2. С. 23.
2. Они же // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 58. № 2. С. 456.
3. Бойков В. Н., Красовский А. Н., Шалаховская Г. В. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1: Физ. Мат. Мех. 1989. № 1. С. 11.
4. Красовский А. Н., Бойков В. Н., Умрейко Д. С. // ЖПС. 1984. Т. 40. № 3. С. 441.
5. Бойков В. Н., Киреева Ю. В., Красовский А. Н., Умрейко Д. С. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1: Физ. Мат. Мех. 1990. № 2. С. 26.
6. Иванов И. Е., Наумова Т. М., Копраненков В. Н. // Современные аспекты тонкоструктурной и селективной спектроскопии. М., 1984. С. 90.
7. Barclay G. A., Sabine T. M., Taylor J. C. // Acta Crystall. 1965. V. 19. P. 205.

8. Бойков В. Н. // ЖПС. 1985. Т. 43. № 5. С. 763.

9. Капшук И. И., Волков Ю. Ф., Москвичев Е. П., Лебедев И. А., Яковлев Г. Н. // Журн. структ. хим. 1971. Т. 12. № 1. С. 94.

10. Бойков В. Н., Красовский А. Н., Умрейко Д. С. // ЖПС. 1988. Т. 49. № 3. С. 491.

Поступила в редакцию 08.12.92.

УДК 535.33

М. Р. ПОСЛЕДОВИЧ, Х. ЭЛЬ-НАССЕР Х. (ИОРДАНИЯ)

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕЗВОДНЫХ ДИСУЛЬФАТОУРАНИЛАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

IR-absorption and low-temperature (77 °K) luminescence spectra of crystalline powders of alkali-metals disulphate uranylates have been studied. It has been demonstrated that a complex structure of vibrational and vibronic spectral bands is due to the presence of uranyl-sulphate complexes, that are compositionally different in elementary cells of the compounds studied.

Значительная информативность спектрально-люминесцентных исследований кристаллических ураниловых соединений достигнута благодаря тонкой структуре полос их электронно-колебательных спектров при низких температурах [1].

В работе [2] с помощью кинетических измерений было установлено, что низкотемпературные спектры люминесценции ураниловых соединений обусловлены переходами из нескольких возбужденных состояний, разделенных небольшими ($\approx 10 \text{ см}^{-1}$) энергетическими интервалами. Предположение о том, что эти состояния принадлежат разным центрам (различным ионам уранила), означает, что кристаллы ураниловых соединений содержат несколько типов (центров) свечения, а их сложные спектры представляют собой суперпозицию спектров отдельных центров.

В данной работе приведены результаты исследования низкотемпературных спектров люминесценции и инфракрасного поглощения безводных дисульфатоуранилатов щелочных металлов, в которых исключается конкурирующее влияние других структурных групп (воды, органических молекул), которые могут входить в координационную сферу иона уранила наряду с сульфатными группами. Спектры данных соединений интерпретировались до настоящего времени на основе одноцентровой модели, вследствие чего ряд усложнений спектральных линий не нашел достаточного аргументированного объяснения.

Запись спектров ИК поглощения в интервале $1300 - 400 \text{ см}^{-1}$ осуществлялась на двухлучевом спектрофотометре Specord 75-IR. Спектры люминесценции при температуре кипения жидкого азота (77 K) исследовались на установке, собранной на базе двойного дифракционного монохроматора ДФС-12. Спектральные ширины входной и выходной щелей устанавливались в пределах $(0,4 - 1,0 \text{ см}^{-1})$. В качестве возбуждающего света служило излучение ртутной лампы ДРШ-1000 на длине волны 365 Нм.

На рис. 1, а приведен спектр ИК поглощения $\text{Na}_2\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2$. Из рисунка видно, что этот спектр достаточно сложен в зарегистрированном спектральном интервале. Здесь, наряду с колебаниями сульфатных групп, проявляются валентные колебания ураниловой группы. Сравнение с данными низкотемпературных спектров люминесценции, где возможно однозначное определение частот валентных колебаний иона уранила, позволило отнести две частоты 842 и 855 см^{-1} инфракрасного спектра к полносимметричным колебаниям группы UO_2^{2+} . Для линейной и симметричной групп уранила это колебание запрещено в инфракрасном поглощении. Проявление его в ИК спектре говорит об искажении этой группы и в связи с этим о нарушении правил отбора. Наличие двух полос, принадлежащих данному колебанию, можно объяснить двумя причинами: дипольным взаимодействием различно ориентированных в элементарной ячейке искаженных групп UO_2^{2+} или наличием двух неэквивалентных по геометрическим параметрам таких ионов. По нашему мнению,